

2/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

003476430

WPI Acc No: 1982-24395E/198213

Small inorganic particles coated with synthetic material - esp. as filler  
in dental compsn.

Patent Assignee: DMG-DENTAL-MAT GES (DMGD-N); LUSTGARTEN S J (LUST-I)

Inventor: ENGELBRECH J; LUSTGARTEN S; MICHAEL G; MUEHLBAUER E

Number of Countries: 012 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 47971	A	19820324	EP 81107067	A	19810908	198213 B
DE 3034374	A	19820819				198234
US 4412015	A	19831025				198345
EP 47971	B	19870812				198732
DE 3176356	G	19870917				198738

Priority Applications (No Type Date): DE 3034374 A 19800912

Cited Patents: CH 471841; DE 1620887; DE 2348806; EP 11190; FR 1353675; GB  
1103852; GB 1195214; US 3423830; US 3519593; US 3897586; US 4028325; US  
2897586

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 47971 A G 14

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

EP 47971 B G

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Abstract (Basic): EP 47971 A

Mineral particles have an av. particle size of 0.1-20 (1-5) microns  
and are coated with a synthetic material. The mineral particles have a  
Mohs hardness not more than 7 (3-5) and are esp. of silica,  
aluminosilicates with a net-like structure, and/or glass, esp.

Ba-contg. glass and/or zeolites contg. Na, K and/or Ca. A glass contg.  
44 mols.% of silica, 28% of BaF<sub>2</sub>, 12% of alumina and 16% of boria is  
esp. used. Any hardenable synthetic resin may be used, esp. a  
dimethacrylate. Triethylene glycol dimethacrylate resin is claimed.

The particles are coated by treating them with the soln. of a  
monomer or oligomer, followed by removal of the solvent and  
polymerisation, and finally grinding and fractionating w.r.t. grain  
size. The coating thickness is not more than 35 (0.01-3) esp. 1-3  
microns.

Used as a dental material contg. the coated particles as (partial)  
filler is claimed. The compsn. can be used for dental fillings, and for  
crowns, bridges and dentures. The particles can also be used as filler  
in synthetics for other appls. Dental compsns. are non-tacky and  
easily worked. They are easily polished, have high abrasion resistance  
and hardness, have low coefft. of heat expansion and have low shrinkage  
on polymerisation.

Title Terms: INORGANIC; PARTICLE; COATING; SYNTHETIC; MATERIAL; FILL;  
DENTAL; COMPOSITION

Derwent Class: A12; A60; A96; D21

International Patent Class (Additional): A61K-006/08; C08F-002/44;

C08F-292/00; C08K-009/04

File Segment: CPI

?

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**  
①⑪ **DE 3034374 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:  
**C08K 9/04**  
A 61 K 6/02

②① Aktenzeichen: P 30 34 374.9  
②② Anmeldetag: 12. 9. 80  
④③ Offenlegungstag: 19. 8. 82

⑦① Anmelder:  
DMG Dental-Material GmbH, 2000 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:  
Engelbrecht, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr.; Günther, Michael,  
Dipl.-Chem. Dr., 2000 Hamburg, DE; Lustgarten, Stewart,  
Holliston, Mass., US; Mühlbauer, Ernst, Dipl.-Kfm., 2000  
Hamburg, DE

⑤④ Mineralische Teilchen

DE 3034374 A 1

DE 3034374 A 1

GLAWE, DELFS, MOLL & PARTNER

PATENTANWÄLTE

ZUR LÄSUNG VERTRITT BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

3034374

RICHARD GLAWE  
DR.-ING.

KLAUS DELFS  
DIPLOM-ING.

WALTER MOLL  
DIPLOM-PHYS. DR. RER. NAT.  
ÖFF. BEST. DOLMETSCHER

ULRICH MENGEDEHL  
DIPLOM-CHEM. DR. RER. NAT.  
HEINRICH NIEBUHR  
DIPLOM-PHYS. DR. PHIL. HABIL.

DMG-Dental-Material-  
Gesellschaft mbH, Hamburg

8000 MÜNCHEN 28  
POSTFACH 37  
LIEBHERRSTR. 20  
TEL. (089) 22 65 48  
TELEX 52 25 05 SPEZ

2000 HAMBURG 13  
POSTFACH 25 70  
ROTHENBAUM-  
CHAUSSÉE 58  
TEL. (040) 4 10 20 08  
TELEX 21 29 21 SPEZ

Mineralische Teilchen

HAMBURG

p 9748/80

D/be

### Patentansprüche

1. Mineralische Teilchen, die eine mittlere Teilchengröße von  $1-20 \mu^m$ , insbesondere  $1-5 \mu^m$  aufweisen und mit einem Kunststoff beschichtet sind.
2. Mineralische Teilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststoffbeschichtung im Mittel eine Dicke bis zu  $35 \mu^m$ , insbesondere  $1-3 \mu^m$  aufweist.
3. Mineralische Teilchen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mohs-Härte von maximal etwa 7 haben.
4. Mineralische Teilchen nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alumosilikate oder Glas mit Raumnetzstruktur sind.

...2

Glawe, Delfs, Moll & Partner - p 9748/80 - Seite 2 -

5. Verfahren zur Herstellung der mineralischen Teilchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die unbeschichteten, ggf. silanisierten Teilchen mit härtbaren Monomeren bzw. Oligomeren oder Mischungen der Monomeren und/oder Oligomeren, ggf. gelöst in einem organischen Lösungsmittel, behandelt, die Monomeren und/oder Oligomeren auf den Teilchen polymerisiert.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Produkt gemahlen und ggf. nach Korngrößen fraktioniert wird.
7. Verwendung der mineralischen Teilchen nach einem der Ansprüche 1-4 als Füllstoff für zu Kunstharzformkörpern härtbaren Pasten.
8. Verwendung der mineralischen Teilchen nach einem der Ansprüche 1-4 als Füllstoff für Dentalwerkstoffe.

3-

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft mineralische Teilchen, die eine mittlere Teilchengröße von 1-20  $\mu\text{m}$ , insbesondere 1-5  $\mu\text{m}$ , aufweisen und mit einem Kunststoff beschichtet sind. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der mineralischen Teilchen sowie ihre Verwendung als Füllstoffe für Kunststoffe, insbesondere für Dentalwerkstoffe.

Mineralische Füllstoffteilchen mit einer Mohs-Härte von max. 5 zur Verwendung als Füllstoffe für Dentalmaterialien sind unter anderem aus folgenden Vorveröffentlichungen bekannt: US-PS 4 020 557, US-PS 4 028 325, DE-OS 15 70 971, DE-OS 28 50 916 und DE-OS 28 50 918. Im allgemeinen handelt es sich bei diesen Füllstoffen um kristalline oder amorphe Silikate oder Phosphate, die auch als Gläser vorliegen können. Diese Füllstoffe werden verschiedensten in der Kälte, in der Hitze oder durch UV-Bestrahlung härtbaren Kunststoffsystemen, meist auf Acrylatbasis, zugesetzt. Geeignete Kunststoffmaterialien auf Basis der genannten Acrylate sind ebenfalls aus den vorgenannten Veröffentlichungen sowie aus der DE-OS 24 32 013 bekannt.

Es wurde nun gefunden, daß man zu Dentalwerkstoffen mit besonders günstigen Eigenschaften kommt, wenn man eine geeignete Korngrößenfraktion mineralischer Teilchen, die an sich aus dem vorgenannten Stand der Technik bekannt sind, mit einer Beschichtung aus einem kalt-, licht- oder hitzegehärtetem Kunststoff versieht und die so erhaltenen, kunststoffbeschichteten Teilchen als Füllstoff in den ebenfalls an sich bekannten Dentalmaterial-Systemen verwendet.

- 4 -

Die unter erfindungsgemäßer Verwendung der mineralischen Teilchen der Erfindung erhaltenen Dentalwerkstoffe zeigen insbesondere den Vorteil, daß sie vor der Aushärtung eine nicht-klebrige Konsistenz haben und daher leicht modelliert werden können. Weiterhin zeichnen sie sich durch eine ausgezeichnete Polierbarkeit, eine große Abrasionsfestigkeit und Härte, einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und geringe Polymerisations-schrumpfung aus. Weiterhin zeigen sie eine gute Stopfbarkeit; daher können sie insbesondere als Zahnfüllungsmaterial im molaren Bereich eingesetzt werden. Im übrigen eignen sich die unter erfindungsgemäßer Verwendung der mineralischen Teilchen der Erfindung erhaltenen Dentalwerkstoffe zur Anwendung im gesamten Dentalbereich, so z.B. auch als Kronen und Brückenmaterial sowie zur Herstellung von künstlichen Zähnen.

Vorzugsweise haben die mineralischen Teilchen eine Mohs-Härte von max. etwa 7, vorzugsweise von 3,0-5,0. Sie bestehen vorzugsweise aus Alumosilikaten mit Raumnetzstruktur, insbesondere aus Zeolith. Es können jedoch auch mineralische Materialien mit anderer Mohs-Härte und Struktur eingesetzt werden.

Die Kunststoffbeschichtung soll nach der Erfindung im Mittel eine Dicke von bis zu 35  $\mu\text{m}$ , insbesondere 1-3  $\mu\text{m}$  haben.

Die Dicke wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß der mittlere Durchmesser der beschichteten Teilchen zwischen 1 und 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  liegt.

-5-

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden die mineralischen Teilchen mit Triethylenglycoldimethacrylat beschichtet. Auch hier ist jedoch zu beachten, daß sämtliche aus dem Stand der Technik bekannten härtbaren Kunststoffsysteme zur Beschichtung der mineralischen Teilchen der Erfindung geeignet sein können.

Die Erfindung gibt den Vorteil, daß das die mineralischen Teilchen unmittelbar als Beschichtung umgebende Kunststoffmaterial ohne Rücksicht auf die späteren Verarbeitungsbedingungen gewählt werden kann. So kann beispielsweise ein Werkstoff oder ein Härungsverfahren ausgewählt werden, das eine besondere hohe Festigkeit der Verbindung zwischen der Beschichtung und den mineralischen Teilchen oder eine besonders hohe Härte der Beschichtung erlaubt. Durch geeignete Wahl der Beschichtungshärte läßt sich so ein abgestufter Härteübergang von den mineralischen Füllstoffpartikeln zur Matrix und damit besonders gute Eigenschaften des erzielten Kunststoff-Formkörpers erreichen.

Im Hinblick auf eine gute Verbindung zwischen der Beschichtung und der Matrix kann es zweckmäßig sein, für die Beschichtung einen solchen Kunststoff zu verwenden, der auch in der Matrix enthalten ist.

Der Vorteil einer besseren Modellierbarkeit der Masse (Paste) ist nicht daran gebunden, daß ausschließlich erfindungsgemäß beschichtete mineralische Teilchen als Füllstoff verwendet werden. Es kann vielmehr ein mehr oder weniger großer Teil des Füllstoffs in herkömmlicher

- 6 -

Form eingesetzt werden. Als zweckmäßig haben sich Mischungsverhältnisse von 1:5 bis 5:1 Gewichtsteilen, insbesondere 1:1, erwiesen.

Die Herstellung der mineralischen Teilchen der Erfindung kann in der Weise erfolgen, daß eine geeignete Teilchenfraktion mit der Lösung eines Monomeren bzw. Oligomeren in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Triethylenglycol-dimethacrylat in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , behandelt wird. Das Gemisch wird nach der Behandlung eingedampft, anschließend werden die Monomere in der Hitze polymerisiert. Das so erhaltene Gemisch wird gemahlen und auf eine geeignete Teilchengrößenfraktion gesiebt.

Die bei einem solchen Verfahren unvermeidbare Agglomeration der Teilchen und die dadurch notwendig werdende Mahlung kann vermieden werden, wenn die Polymerisation in flüssiger (Bildung von Perlpolymerisat in der Dispersion) oder gasförmiger Phase (Wirbelbett) stattfindet.

Die Vorteile der Erfindung bezüglich der Konsistenz der Paste und der Eigenschaften des Endprodukts lassen sich besonders gut in der Verwendung für Dentalwerkstoffe nutzen. Es liegt jedoch auf der Hand, daß sie auch bei anderen Anwendungsgebieten zur Geltung kommen können.

#### Beispiel 1

Herstellung von mit polymerisiertem Urethandimethacrylat beschichteten Bariumglasteilchen:

340 g Bariumglas der mittleren Korngröße 5-10  $\mu\text{m}$  werden auf übliche Weise mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan silanisiert und mit 55 g 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahehexadecan-1,16-diol-



- 7 -

dimethacrylat, 1,6 g Lauroylperoxid sowie mit 20 g hydrophobiertem amorphem Siliciumdioxid und 200 ml Methylenchlorid vermischt. Nach Eindampfen bis zur breiigen Konsistenz wird langsam in Wasser von 80°C eingerührt. Das ausfallende, das Bariumglas enthaltende Polymerisat wird abfiltriert, getrocknet, gemahlen und nach Korngrößen fraktioniert.

### Beispiel 2

Herstellung von mit polymerisierten Thriethylen-glycoldimethacrylat beschichteten Zeolithteilchen:

200 g Natriumzeolith der mittleren Korngröße zwischen 1-4 µm werden auf übliche Weise mit Methacryloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert. Zusammen mit 50 g Thriethylen-glycoldimethacrylat, 8 g Azobisisobutyronitril und 200 ml Methylenchlorid wird bis zur lockeren Konsistenz gerührt und eingedampft.

Die Polymerisation wird bei 100° C vorgenommen. Der so entstandene Werkstoff wird gemahlen und in die gewünschten Korngrößenbereiche fraktioniert.

### Beispiel 3

Herstellung eines Dentalwerkstoffes:

#### a) Peroxidpaste:

- 300 g Polymerisat aus Beispiel 1 (Korngröße 1-15 µ<sup>m</sup>)
- 33 g hydrophobiertes amorphes Siliciumdioxid
- 43 g Triethylenglycoldimethacrylat
- 35 g 2,2-bis[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan
- 61 g 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-propandiol(1,3)-thrimethacrylat
- 3,6 g Benzoylperoxid

- 8 -

Die einzelnen Komponenten werden intensiv miteinander verknetet und danach evakuiert.

b) Aminpaste

Polymerisat aus Beispiel 1 und alle anderen Bestandteile werden in gleichen Mengen wie bei der Peroxid-Paste a) eingesetzt und verarbeitet. Anstelle des Peroxids werden jedoch 3,6 g NN-Bis(2-hydroxypropyl)-3,5-dimethylanilin eingesetzt.

c) Dentalmasse

Gleiche Teile von Paste A und Paste B werden 30 Sekunden lang intensiv vermischt. Die erhaltene Mischung ist in hervorragender Weise als Zahnfüllungsmaterial geeignet. Sie härtet in wenigen Minuten unter sehr geringer Polymerisationsschrumpfung aus und kann anschließend glänzend poliert werden.

Beispiel 4

Herstellung eines Dentalwerkstoffs:

Entsprechend der Arbeitsweise aus Beispiel 3 werden aus

- 154 g Polymerisat aus Beispiel 2
- 280 g Natriumzeolith (Korngrößenbereich 1-4  $\mu$ , silanisiert mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan)
- 33 g hydrophobiertes amorphes Siliciumdioxid
- 43 g Triethylenglycoldimethacrylat
- 35 g 2,2-Bis[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]-propan
- 61 g 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-propandiol(1,3)-trimethacrylat
- 36 g Benzoylperoxid bzw. 3,0 g NN-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin

-9-

eine Peroxid- und eine Aminpaste hergestellt. Beide Pasten werden wie das Material aus Beispiel 3 gemischt. Man erhält ebenfalls eine Mischung, die in hervorragender Weise als Zahnfüllungsmaterial, und zwar besonders zum Stopfen von molaren Kavitäten geeignet ist.

Die die erfindungsgemäßen mineralischen Teilchen enthaltenden Dentalwerkstoffe zeichnen sich bei hohem Füllstoffgehalt durch geringe Polymerisationskontraktion, geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, gute Polierbarkeit und große Abrasionsresistenz aus.